جامعة البصرة
كلية التربية –القرنة
قسم الكيمياء
الكيمياء التحليلية
المحاضرة السابعة
المرحلة الثانية
الدراسة الصباحية

الدكتور بسام عاشور رشيد

تأثير الاس الهيدروجيني على الذوبان

يعتمد ذوبان أملاح الأحماض الضعيفة علي الأس الهيدروجيني للمحلول ومن بين الأمثلة المهمة لهذه الأملاح في الكيمياء التحليلية هي الأوكزالات والكبريتيدات والهيدروكسيدات والكاربونات والفوسفات حيث يتحد أيون الهيدرونيوم مع أيون الملح السالب ليكون حامضاً ضعيفاً وتزداد إذابة الملح ، مثال علي ذلك هو راسب فلوريد الكالسيوم الذي يحتوي علي أيون الفلوريد السالب والذي يميل الي الإتحاد مع أيون الهيدرونيوم لإعطاء فلوريد الهيدروجين وتزداد إذابة فلوريد الكالسيوم مع الزيادة في الحامضية

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$$

$$2F^- + H_3^+O \rightleftharpoons 2HF + 2H_2O$$

وفي حالة المحاليل المعتدلة الحامضية فإن تركيز أيون الهيدروجين سوف لا يتغير بصورة واضحة عندما يبدأ الملح بالذوبان نفترض أولاً الحالة البسيطة ، ملح **MA** لحامض ضعيف **HA** حيث يمكن أن يمثل الاتزان كما يلي :

$$MA(s) \rightleftharpoons M^+ + A^-$$

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + A^-$$

نفرض أن C_a هو التركيز الكلي لجميع الجسيمات التي لها علاقة مع الحامض **HA**

$$C_a = [A^-] + [HA]$$

وحيث أن :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \therefore [HA] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{K_a}$$

$$C_a = [A^-] + \frac{[H_3O^+][A^-]}{Ka}]$$

$$C_a = [A^-][1 + \frac{[H_3O^+]}{Ka}]$$

$$C_a = [A^-]\frac{[Ka] + [H_3O^+]}{Ka}$$

$$\frac{[A^-]}{C_a} = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a} = \alpha_1$$

$$[A^-] = \alpha_1 C_a$$

يمكن تعويض القيمة الأخيرة في معادلة حاصل الإذابة K_{sp} لنعطي

$$K_{sp} = [M^+]\ [A^-] = [M^+]\ \alpha_1\ C_s$$

$$Keff = [M^+]\ C_s$$

حيث أن **Keff** تمثل ثابت حاصل الإذابة المؤثر

(**effective solubility product constant**) وتتغير قيمة **Keff** مع الأس الهيدروجيني وذلك لأن **pH** تعتمد علي α_1 .

وبالنسبة لملح MA_2 فإن العلاقة تكون :

$$\text{Keff} = \frac{K_{sp}}{\alpha_1^{\,2}} = [\,M^+\,]\,Ca^2$$

ولحامض ثنائي البروتون (diproticacid) H_2A A^{2-} فإن التركيز يمكن أن يعطي بـ Ca α_2 حيث أن

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1}\,K_{a2}}{[H_3O^+]^2 + [H_3O]\,K_{a1} + K_{a1}\,K_{a2}}$$

$$\text{Keff} = \frac{K_{sp}}{\alpha_1} = [\,M^+\,]\,Ca$$

مثال 1:

احسب الإذابة المولارية لـ CaF_2 في محلول حامض الهيدروكلوريك ذو دالة هيدروجينية تساوي 3 مع العلم أن K_{sp} لفلوريد الكالسيوم هي 4×10^{-11} وإن K_a لحامض فلوريد الهيدروجين HF هو 6×10^{-4}

الحـــل :

$$\alpha_1 = \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]} = \frac{6\times10^{-4}}{6\times10^{-4} + 1\times10^{-3}} = 0.38$$

$$\alpha_1^2 = 0.14$$

$$\text{Keff} = \frac{K_{sp}}{\alpha_1^2} = \frac{4\times10^{-11}}{0.14} = 2.9\times10^{-10}$$

نفرض أن S هي الإذابة المولارية للـ CaF_2

$$[Ca^{2+}] = S$$

$$CF = [HF] + [F^-] = 2S$$

$$Keff = [M^{2+}] C^2 F$$

$$2.9 \times 10^{-10} = [S][2S]^2 = 4S^3$$

$$S = 4.2 \times 10^{-4} \text{ mole } 1L$$

مثال 2:

احسب إذابة CaC_2O_4 في محلول HCl ذي أس هيدروجيني يساوي 3 مع العلم أن K_{sp} لأوكزالات الكالسيوم هي 2×10^{-9} وأن

$$K_{a1} = 6.5 \times 10^{-2}$$

$$K_{a2} = 6.1 \times 10^{-5}$$

الحـــــل :

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1}\ K_{a2}}{[H_3O^+]^2 + [H_3O]\ K_{a1} + K_{a1}\ K_{a2}}$$

$$= \frac{6.5\times10^{-2} \times 6.1\times10^{-5}}{6.5\times10^{-2} \times 6.1\times10^{-5} + 6.5\times10^{-2} \times 10^{-2} \times 10^{-3} + (10^{-3})^2}$$

$$= 0.057$$

نفرض أن :

$$Keff = [M^{2+}]\,C_{c2}\,O_4$$

$$3.5 \times 10^{-8} = [S]\,[S] = S^2$$

$$S = 1.9 \times 10^{-4}\ \text{mole} \setminus L$$

مثال 3

احسب الأس الهيدروجيني الذي تبدأ الهيدروكسيدات الآتية بالترسيب في محلول يحتوي علي 0.1 M من كل مكن الأيون الموجب مع العلم أن K_{sp} لهيدروكسيد الحديديك $Fe(OH)_3$ هو 1×10^{-36} ولهيدروكسيد المغنسيوم $Mg = (OH)_2$ هو 1×10^{-11}

الحل :

لهيدروكسيد الحديديك :

$$[Fe^{3+}]\ [OH^-]^3 = 1 \times 10^{-36}$$

$$[0.1]\ [OH^-]^3 = 1 \times 10^{-36}$$

$$[OH^-]^3 = 1 \times 10^{-35}$$

$$3\ pOH = 35 \quad ; \quad pOH = 11.7 \quad \therefore\ pH = 2.3$$

لهيدروكسيد المغنسيوم :

$$[Mg^{2+}]\ [OH^-]^2 = 1 \times 10^{-11}$$

$$[0.1]\ [OH^-]^2 = 1 \times 10^{-11}$$

$$[OH^-]^2 = 1 \times 10^{-10}$$

$$2\ pOH = 10 \quad ; \quad pOH = 5 \quad \therefore\ pH = 9$$